

535, 702

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 10 日 (10.06.2004)

PCT

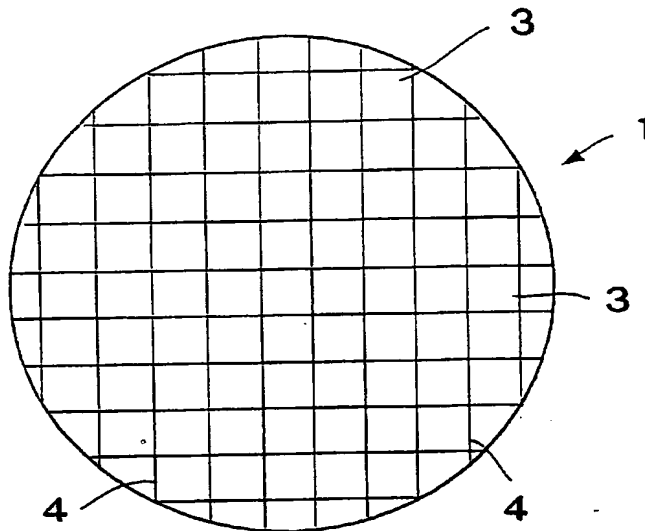
(10) 国際公開番号  
WO 2004/047984 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 23/58, 27/224, 27/24, 32/00, 33/00, 35/04, B01D 53/94, F01N 3/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014725
- (22) 国際出願日: 2003 年 11 月 19 日 (19.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2002-338745  
2002 年 11 月 22 日 (22.11.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 内田 靖司 (UCHIDA, Yasushi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CATALYTIC ARTICLE

(54) 発明の名称: 触媒体



(57) Abstract: An catalytic article which has a porous carrier formed by binding a number of aggregate particles containing a non-oxide ceramic as a main component with one another in a state of the presence of a number of pores and, carried thereon, a catalyst layer containing a compound of an alkali metal, wherein the porous carrier comprises an oxide film inevitably formed on a part of the surface of an aggregate particle, and further a preventive layer for the oxide film comprising a substance not forming a low melting point glass with an alkali metal, which layer is formed between the oxide film and the catalyst layer so as to cover at least a part of the oxide film.

(57) 要約: 本発明の触媒体は、非酸化セラミックを主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合されてなる多孔質担体と、その多孔質担体に担

[続葉有]

WO 2004/047984 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

持された、アルカリ金属の化合物を含有する触媒層とを備えた触媒体であって、多孔質担体が、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有するものであり、その酸化物膜と触媒層との間に、酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように配置された、アルカリ金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を更に備えたものである。

## 明 細 書

## 触媒体

## 技術分野

本発明は、自動車排ガスの浄化用として好適に用いることができる触媒体に関し、詳しくは、非酸化物セラミック等からなる触媒担体に窒素酸化物吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能な触媒体に関する。

## 背景技術

近年、自動車の排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジン等が普及するに伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中の窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を効果的に浄化することのできる窒素酸化物吸蔵触媒(以下、「 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒」と記す)が実用化されている。 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、アルカリ金属(カリウム(K)、ナトリウム(Na)、リチウム(Li)、セシウム(Cs)等)、アルカリ土類金属(バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)等)、希土類(ランタン(La)、イットリウム(Y)等)等をその有効成分とするものであり、特に、バリウムは $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒の実用化当初より広く使用されている。また、最近では、高温域での窒素酸化物吸蔵能(以下、「 $\text{NO}_x$ 吸蔵能」と記す)に優れるカリウムの添加が試みられつつある。

このような $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒は、通常、コージェライトのような酸化物セラミックからなる触媒担体に担持された触媒体の形で使用される。

しかし、酸化物セラミックからなる触媒担体は、排ガスによる高温下で活性となったアルカリ金属やアルカリ土類金属(以下、「アルカリ金属等」と記す)、とりわけ、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム等による腐食によって劣化し易く、劣化が進展すると触媒担体にクラックが発生するという問題があった。また、アルカリ金属等が触媒担体と反応して消費されるために経時的に触媒性能が低下するという問題もあった。

このような問題に対しては、触媒担体の表面を何らかのコーティング層によっ

て被覆し、そのコーティング層の上に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒を担持する方法が提案されている（例えば、特開平10-137590号公報、及び特開2002-59009号公報等）。これらの方法によれば、コーティング層によってアルカリ金属等の触媒担体への拡散、ひいてはアルカリ金属等と触媒担体との反応が抑制されるため、上記の問題を回避することが可能である。

ところで、近年、触媒担体を構成する材料として、炭化珪素をはじめとする非酸化物セラミックが注目されてきている。非酸化物セラミックは耐熱性や化学的耐久性に優れ、排ガスによる高温下であっても、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等とは反応し難い。従って、酸化物セラミックのように、触媒担体にクラックが発生したり、触媒活性が低下するといった問題は生じないはずである。

しかしながら、実際には、非酸化物セラミックからなる触媒担体にアルカリ金属等を担持させた場合、触媒担体にクラックが発生することはないものの、その触媒活性が使用時間に対して予測以上に低下してしまうという問題があった。

#### 発明の開示

本発明は、上述のような従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、非酸化物セラミックからなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能であるという、従来のものと比較して有利な効果を奏する触媒体を提供することにある。

本発明者は、上述の課題を解決するべく鋭意研究した結果、非酸化物セラミック等を主たる成分とする多孔質担体において、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜と触媒層との間に、酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を配置することによって、上記課題を解決可能であることに想到し、本発明を完成させた。即ち、本発明は、以下の触媒体を提供するものである。

〔1〕非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合された多孔質担体と、前記多孔質担体に担持された、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層とを備えた触媒体であって、前記多孔質担体が、前記骨材粒子の表面の一部に

不可避免的に形成される酸化物膜を有するものであり、前記酸化物膜と前記触媒層との間に、前記酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように配置された、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を更に備えた触媒体。

〔2〕前記多孔質担体が、珪素（Si）元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素を主たる成分として構成されたものである上記〔1〕に記載の触媒体。

〔3〕前記多孔質担体が、炭化珪素（SiC）、金属珪素結合炭化珪素（Si-SiC）、窒化珪素（Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>）から選択される少なくとも1種の物質を主たる成分として構成されたものである上記〔1〕又は〔2〕に記載の触媒体。

〔4〕前記酸化物膜が、シリカ（SiO<sub>2</sub>）を主たる成分とするものである上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の触媒体。

〔5〕前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、下記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の化合物である上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の触媒体。

A群：スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ガリウム（Ga）、ゲルマニウム（Ge）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、錫（Sn）、及びアンチモン（Sb）

〔6〕前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、前記A群に属する元素のうち、ジルコニウム（Zr）、及びチタン（Ti）から選択される少なくとも1種の元素の化合物である上記〔5〕に記載の触媒体。

〔7〕前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質と、シリカ（SiO<sub>2</sub>）との共融点が800℃以上である上記〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の触媒体。

〔8〕前記多孔質担体が、気孔率40～90%のものである上記〔1〕～〔7〕

】のいずれかに記載の触媒体。

〔 9 〕 前記触媒層が、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、及びロジウム（Rh）から選択される少なくとも１種の貴金属元素の化合物を含有するものである上記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の触媒体。

〔 10 〕 前記多孔質担体が、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものである上記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の触媒体。

〔 11 〕 前記多孔質担体が、前記複数のセルの入口側端面と出口側端面とを互い違いに目封じする目封じ部を更に備えたものである上記〔 10 〕に記載の触媒体。

〔 12 〕 前記多孔質担体が、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、前記複数のハニカムセグメントが一体的に接合されたものである上記〔 10 〕又は〔 11 〕に記載の触媒体。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、ハニカム状の多孔質担体の例を示す模式図である。

図 2 は、目封じ部を備えたハニカム状の多孔質担体の例を示す模式図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者は、本発明の触媒体を開発するに際し、まず、非酸化物セラミックからなる触媒担体が本来 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等とは反応し難いにも拘わらず、アルカリ金属等を担持すると、その触媒活性が使用時間に対して予測以上に低下してしまう理由を検討した。その結果、非酸化物セラミックからなる触媒担体は、それ自体はアルカリ金属等とは反応し難いものの、触媒担体を構成する骨材粒子の表面の一部に酸化物膜が不可避免的に形成されており、その酸化物膜とアルカリ金属等とが反応し、低融点ガラスを形成するという現象を見出した。この現象により、アルカリ金属等が低融点ガラスに取り込まれるため、触媒活性が急速に低下してしまうのである。

そこで、本発明においては、非酸化物セラミック等を主たる成分とする多孔質担体において、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜と触媒層との間に、酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を配置することとした。このような構成により、酸化物膜とアルカリ金属等との反応を抑制することができるため、非酸化物セラミックからなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合であっても、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

以下、本発明の触媒体を実施するための最良の形態を具体的に説明する。なお、本明細書において「主たる成分」というときは、その成分が、全構成成分の合計質量に対し、50質量%以上を占めていることを意味する。

本発明の触媒体は、非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合された多孔質担体と、前記多孔質担体に担持された、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層とを備えた触媒体であり、前記多孔質担体が、前記骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有するものであり、前記酸化物膜と前記触媒層との間に、前記酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように配置された、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を更に備えた触媒体である。

#### (1) 多孔質担体

本発明にいう「多孔質担体」とは、触媒層を担持するための担体であって、多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合された多孔質体から構成される。

本発明にいう「多孔質担体」を構成する「骨材粒子」としては、非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とするものが対象となる。

また、本発明は、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜と、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されるアルカリ金属等との反応を抑制することを目的とするものであるため、骨材粒子としては、そのような酸化物膜が不可避免的に形成される性質を有していることが必要である。

従って、本発明における「多孔質担体」は、珪素元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素を主たる成分として構成されたもの、より具体的には、炭化珪素、金属珪素結合炭化珪素、窒化珪素から選択される少なくとも1種の物質を主たる成分として構成されたものであることが好ましい。本発明の構成は、上述の酸化物膜の主たる成分が、アルカリ金属等との反応性が高いシリカである場合に特に有効であるが、珪素元素を含む非酸化物セラミックや金属珪素はその表面に不可避免的にシリカを主たる成分とする酸化物膜が形成されるからである。

本発明における「多孔質担体」は、気孔率が40～90%であるものが好ましく、45～80%であるものが更に好ましく、50～70%であるものが特に好ましい。気孔率が上記範囲未満である場合には、後述のように、触媒体にフィルタとしての機能を付加する場合に圧力損失が大きくなるおそれがある点において、上記範囲を超えると、実用上、必要な強度が得られない場合がある点において好ましくない。気孔率は、焼成温度や、原料の調合組成により制御することができる。例えば、非酸化物セラミック等の比率を減らし、ガラス相を増やすことで気孔率の小さな緻密質のものを作製することが可能であり、逆に、原料に有機物（グラファイト、澱粉等）を加え、焼成の際に焼失させて気孔を形成させることによって、気孔率の大きい多孔質のものを作製することもできる。なお、本明細書にいう「気孔率」は、当然に触媒層を担持する前の状態における気孔率であり、アルキメデス法により測定した値を意味するものとする。

また、本発明の触媒体においては、多孔質担体の形状は特に限定されず、触媒担体として通常用いられるペレット、ビーズ、リング、フォーム等の形状であってもよいが、後述のように、触媒体にフィルタとしての機能を付加する場合に、フィルタ特性（圧力損失等）を高精度に設計することが可能である点において、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものであることが好ましい。

本発明にいう「ハニカム状」とは、例えば、図1に示す多孔質担体1のように、極めて薄い隔壁4によって区画されることによって、流体の流路となる複数のセル3が形成されている形状を意味する。ハニカムの全体形状については特に限定されるものではなく、例えば、図1に示すような円筒状の他、四角柱状、三角

柱状等の形状を挙げることができる。

また、ハニカムのセル形状（セルの形成方向に対して垂直な断面におけるセル形状）についても特に限定はされず、例えば、図1に示すような四角形セルの他、六角形セル、三角形セル等の形状を挙げることができるが、円形セル若しくは四角形以上の多角形セルとすることにより、セル断面において、コーナ一部の触媒の厚付きを軽減し、触媒層の厚さを均一にすることができる。セル密度、開口率等を考慮すると、六角形セルが好適である。

ハニカムのセル密度も特に制限はないが、本発明のように触媒担体として用いる場合には、6～1500セル／平方インチ（0.9～233セル／ $\text{cm}^2$ ）の範囲であることが好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

更に、本発明の触媒体において、多孔質担体が上述のようなハニカム状である場合には、複数のセルの入口側端面と出口側端面とを互い違いに目封じする目封じ部を更に備えたものであることが好ましい。このような構成により、触媒体にフィルタとしての機能を付加することができるからである（触媒担持フィルタ）。

例えば、図2に示すような、複数のセル23の入口側端面Bと出口側端面Cとを互い違いに目封じする目封じ部22を更に備えた多孔質担体21によれば、被処理ガス $G_1$ を入口側端面Bからセル23に導入すると、ダストやパティキュレートが隔壁24において捕集される一方、多孔質の隔壁24を透過して隣接するセル23に流入した処理済ガス $G_2$ が出口側端面Cから排出されるため、被処理ガス $G_1$ 中のダストやパティキュレートが分離された処理済ガス $G_2$ を得ることができる。

更にまた、本発明の触媒体において、多孔質担体が上述のようなハニカム状である場合には、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、その複数のハニカムセグメントが一体的に接合されたもの（接合体）であることが好ましい。触媒体や触媒担持フィルタにおける多孔質担体を構成するセラミックとしては、酸化物セラミックであるコージェライトが代表的であるが、本発明の触媒体における多孔質担体を構成する非酸化物セラミックは、コージェライトと比較して

熱膨張率が大きいため、温度分布による熱応力が大きくなる。従って、上記のような接合体の構造とすることで、熱応力を分散させ、熱応力によるクラックを防止することができる等、触媒体の耐熱衝撃性を改善することができる。

触媒体を複数のハニカムセグメントで構成する場合、各セグメントの大きさに制限はないが、各セグメントが大きすぎると、耐熱衝撃性の改善効果が小さくなる一方で、小さすぎると各セグメントの製造や接合による一体化が煩雑となり好ましくない。このような点を考慮すると、各セグメントの大きさは、断面積（セル形成方向に対して垂直な断面）が $900 \sim 10000 \text{ mm}^2$ であることが好ましく、 $900 \sim 5000 \text{ mm}^2$ であることが更に好ましく、 $900 \sim 3600 \text{ mm}^2$ であることが特に好ましく、触媒体の70体積%以上が、この大きさのセグメントから構成されていることが好ましい。

本発明における「多孔質担体」は、例えば、非酸化物セラミック及び／又は金属からなる骨材粒子原料、水その他、所望により有機バインダ（ヒドロキシプロポキシシルメチルセルロース、メチルセルロース等）、造孔剤（グラファイト、澱粉、合成樹脂等）、界面活性剤（エチレングリコール、脂肪酸石鹼等）等を混合し、混練することによって坏土とし、その坏土を所望の形状に成形し、乾燥することによって成形体を得、その成形体を仮焼することによって仮焼体とした後、その仮焼体の本焼成することによって得ることができる。

なお、多孔質担体をハニカム状とする方法としては、上述のように調製した坏土を、所望のセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法等を好適に用いることができる。また、複数のセルの入口側端面と出口側端面とを互い違いに目封じする目封じ部を設ける方法としては、押出成形によってハニカム状の多孔質担体を成形し、乾燥した後、成形用の坏土と同一組成の坏土をセル開口部に充填する方法等が挙げられる。

## （２）酸化物膜保護層

本発明にいう「酸化物膜保護層」とは、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなるものであり、上述の酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように形成される。この酸化物膜保護層が酸化物膜の一部と触媒層との間に配置された部分においては、上述の酸化物膜と触媒層とを確

実に隔離することができ、酸化物膜と $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されたアルカリ金属等との反応を抑制することが可能となるため、非酸化物セラミック等からなる触媒担体にアルカリ金属等を担持させた場合であっても、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

なお、本発明においては、多孔質担体が非酸化物セラミック等によって構成されているため、多孔質担体の構成材料自体がアルカリ金属等と反応するわけではない。従って、多孔質担体の表面全体を酸化物膜保護層によって被覆するという構成は必須ではなく、少なくとも酸化物膜の一部を被覆すれば足りる点に特徴がある。一方、従来、触媒担体の構成材料として用いられてきた酸化物セラミック（コージェライト等）の場合、触媒担体の構成材料自体がアルカリ金属等と反応するために、触媒担体の表面全体を何らかのコーティング層によって被覆するという構成が必要となる。

本発明にいう「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質」としては、具体的には、下記A群に属する元素から選択される少なくとも1種の元素の化合物が挙げられるが、酸化物膜保護層を形成するに際し、酸化物コロイド粒子（ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）ゾル、チタニア（ $\text{TiO}_2$ ）ゾル等）のような微粒子を利用することが比較的容易である点において、下記A群に属する元素の中でも、ジルコニウム、及びチタンから選択される少なくとも1種の元素の化合物であるものが好ましい（例えば、ジルコニア、チタニア等）。

A群：スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、錫、及びアンチモン

本発明にいう「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない」とは、より具体的に説明すると、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質」と、シリカとの共融点が $800^\circ\text{C}$ 以上であることを意味する。共融点が $800^\circ\text{C}$ 以上であることとしたのは、実際に触媒体が設置される環境（自動車の排ガス系統）の温度条件を考慮したものである。共融点が $800^\circ\text{C}$ 以上であれば、酸化物膜保護層とアルカリ金属等とは実質上反応しないと考えられ

るため、酸化物膜とアルカリ金属等との反応を抑制することができ、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

酸化物膜保護層の形成方法は特に限定されないが、例えば、上記多孔質担体に対して、「アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質」を含むコーティング液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。

### (3) 触媒層

本発明にいう「触媒層」とは、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する層であって、多孔質担体に担持されるものである。

本発明の触媒体においては、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒として担持されるアルカリ金属、アルカリ土類金属の種類は特に制限はなく、例えば、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、アルカリ土類金属としてはカルシウム、バリウム、ストロンチウム等が挙げられる。中でも、カリウムは高温度域での $\text{NO}_x$ 吸蔵能に優れるため、特に好適に用いることができる。

また、本発明にいう触媒層は、上述のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金、パラジウム、及びロジウムから選択される少なくとも1種の貴金属元素の化合物を含有するものであってもよい。これらの貴金属は、アルカリ金属等が窒素酸化物を吸蔵するに先立って排ガス中の一酸化窒素( $\text{NO}$ )と酸素( $\text{O}_2$ )とを反応させて二酸化窒素( $\text{NO}_2$ )を発生させたり、一旦吸蔵された窒素酸化物が放出された際に、その窒素酸化物を排ガス中の可燃成分と反応させて無害化させたりすることができ、窒素酸化物の浄化能力が向上する点において好ましい。アルカリ金属等や貴金属等の触媒成分は、高分散状態で担持させるため、予めアルミナのような比表面積の大きな耐熱性無機酸化物に一旦担持させた後、多孔質担体に担持させることが好ましい。

本発明の触媒体は、三元触媒に代表される $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒以外の触媒成分、セリウム( $\text{Ce}$ )及び／又はジルコニウムの酸化物に代表される助触媒、 $\text{HC}$  (Hydro Carbon) 吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材が、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とともに担持されたものであってもよい。その場合、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とこれらの浄

化材とを混在させた状態で担持させてもよいが、各々の成分が独立した層状となるように積層して担持させる方が、より好ましい。更には、 $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒とこれらの浄化材とを別個の担体に担持させ、これらを排気系内で適宜組み合わせる用いることも好ましい。

触媒層の形成方法は特に限定されないが、例えば、酸化物膜保護層を形成した多孔質担体に対して、触媒成分を含む触媒液をウォッシュコートした後、高温で熱処理して焼き付ける方法等が挙げられる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下に示す実施例、及び比較例における骨材粒子原料の平均粒子径については、ストークスの液相沈降法を測定原理とし、X線透過法により検出を行う、X線透過式粒度分布測定装置（例えば、島津製作所製セディグラフ5000-02型等）により測定した50%粒子径の値を使用した。

#### [多孔質担体の製造]

##### (担体1)

骨材粒子として、平均粒子径が $50\ \mu\text{m}$ の炭化珪素粉80質量部、及び平均粒子径が $5\ \mu\text{m}$ の金属珪素粉20質量部の合計100質量部を用意した。そして、この骨材粒子100質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース10質量部、造孔剤として澱粉10質量部、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坯土を調製した。

上記の坯土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波乾燥とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム状の成形体を得た。得られた成形体の全体形状は、端面（セル開口面）形状が $35\text{ mm} \times 35\text{ mm}$ の正方形、長さが $152\text{ mm}$ であり、セル形状は $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ の正方形セル、隔壁の厚さが $310\ \mu\text{m}$ 、セル密度が $46.5\text{ セル}/\text{cm}^2$ （ $300\text{ セル}/\text{平方インチ}$ ）、総セル数が576セルのものであった。

上記成形体は、大気雰囲気中、約 $400^\circ\text{C}$ で5時間、仮焼（脱脂）することに

よって仮焼体とし、この仮焼体を、アルゴン雰囲気中、約 1 4 5 0℃で 2 時間焼成することによって、多孔質担体を得た（金属珪素結合炭化珪素）。この多孔質担体は、アルキメデス法により測定した気孔率が 5 2 %、水銀圧入法により測定した平均細孔径は 2 0  $\mu\text{m}$ であった。この多孔質担体を「担体 1」とする。

（担体 2）

骨材粒子として、平均粒子径が 2 0  $\mu\text{m}$ の金属珪素粉を 1 0 0 質量部を用意した。そして、この骨材粒子 1 0 0 質量部に対して、有機バインダとしてヒドロキシプロピルメチルセルロース 1 0 質量部、造孔剤として澱粉 1 0 質量部、及び適当量の水を添加して、真空土練機により混合し、混練して坯土を調製した。

上記の坯土を後述するセル形状、隔壁厚さ、セル密度を有する口金を用いて押出成形する方法により、ハニカム状に成形した後、熱風乾燥とマイクロ波乾燥とを組み合わせた乾燥方法により乾燥して、ハニカム状の成形体を得た。得られた成形体の全体形状は、端面（セル開口面）形状が 3 5 mm×3 5 mmの正方形、長さが 1 5 2 mmであり、セル形状は 1 . 2 mm×1 . 2 mmの正方形セル、隔壁の厚さが 3 1 0  $\mu\text{m}$ 、セル密度が 4 6 . 5 セル/ $\text{cm}^2$ （3 0 0 セル/平方インチ）、総セル数が 5 7 6 セルのものであった。

上記成形体は、大気雰囲気中、約 4 0 0℃で 5 時間、仮焼（脱脂）することによって仮焼体とし、この仮焼体を、窒素雰囲気中、約 1 4 5 0℃で 2 時間焼成することによって、多孔質担体を得た（窒化珪素）。この多孔質担体は、アルキメデス法により測定した気孔率が 5 2 %、水銀圧入法により測定した平均細孔径は 1 0  $\mu\text{m}$ であった。この多孔質担体を「担体 2」とする。

〔酸化物膜保護層の形成〕

上記の担体 1 及び担体 2 に対して、市販の硝酸溶液のチタニアゾル又は硝酸溶液のジルコニアゾルをウォッシュコートすることにより、上記担体を構成する骨材粒子の表面に形成された酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように、酸化物膜保護層を形成した。コート量については、多孔質担体の単位体積あたりの質量で規定し、5 g/L、2 5 g/L、5 0 g/Lのいずれかの量とした。1 回のウォッシュコートでコート量が所定の値に達しなかった場合には、所定の値に到達するまでウォッシュコートを繰り返した。その後、7 0 0℃、1 時間の条件で熱

処理を行うことにより、焼きつけを行った。

〔触媒液の調製及び触媒体の作製〕

市販の $\gamma$ -アルミナ ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 粉末 (比表面積:  $200\text{ m}^2/\text{g}$ ) を、ジアミノ亜硝酸白金 ( $(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ ) 水溶液と硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して $600^\circ\text{C}$ で3時間電気炉にて焼成した。こうして得られた (白金+カリウム) 含有 $\gamma$ -アルミナ粉末 ( $(\text{Pt}+\text{K})$ -predoped  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) に、市販のアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉砕することにより、触媒液 (ウォッシュコート用スラリー) を調製した。

カリウムの担持量は、多孔質担体体積あたり  $20\text{ g/L}$  となるように調整した。 $\gamma$ -アルミナと、白金及びカリウムとの量関係は、触媒担体となる多孔質担体に触媒液をウォッシュコートし最終的に熱処理を経た段階で、カリウム担持量が  $20\text{ g/L}$  (多孔質担体体積あたり) である場合に、白金が  $30\text{ g/cft}$  ( $1.06\text{ g/L}$ ) (多孔質担体体積あたり、白金元素ベースの質量) となるように調整した。アルミナゾルの添加量は、その固形分が、アルミナ換算で、全アルミナの5質量%となる量とし、水分については、触媒液がウォッシュコートし易い粘性となるよう適宜添加した。

得られた触媒液に、触媒担体となる多孔質担体を浸漬し、セル内の余分な液を吹き払った後、乾燥した。得られたカリウム担持体を電気炉にて $600^\circ\text{C}$ で1時間熱処理することにより、触媒体を作製した。なお、担体1に酸化物膜保護層を形成することなく、触媒層を形成したものを比較例1、担体2に酸化物膜保護層を形成することなく、触媒層を形成したものを比較例2とした。

(カリウム拡散抑制度の評価)

各触媒体について、水分を10% (体積%) 共存させながら、 $750^\circ\text{C}$ で30時間保持する加速耐久試験を行い、試験の前後に、エネルギー分散型分光計により測定したカリウム濃度分布図により、カリウムの分散の程度 (カリウム拡散抑制度) を評価した。その結果を表1に示す。なお、評価は、加速耐久試験の前後におけるカリウムの拡散程度を基準とし、カリウムが殆ど拡散せず、試験前とほ

ば同等であった場合をA、カリウムが若干拡散した場合をB、カリウムが元の位置に若干残存し、ほとんどが拡散した場合をC、カリウムが元の位置に殆ど残存していない場合をDとした。

(表 1)

	多孔質担体	酸化物膜保護層		評価
		物質名	コート量 (g/L)	カリウム拡散抑制度
実施例1	担体1	チタニア	5	B
実施例2	担体1	チタニア	25	A
実施例3	担体1	チタニア	50	A
実施例4	担体1	ジルコニア	25	A
実施例5	担体1	ジルコニア	50	A
実施例6	担体2	チタニア	25	A
実施例7	担体2	ジルコニア	25	A
比較例1	担体1	なし	—	D
比較例2	担体2	なし	—	D

## (結果)

表 1 に示す結果から明らかな通り、実施例 1 ～ 7 の触媒体では、カリウムの拡散を効果的に抑制できることが判明した。即ち、非酸化物セラミック及び／又は金属からなる触媒担体に  $\text{NO}_x$  吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能であると考えられた。一方、比較例 1 ～ 2 の触媒体では、カリウムの拡散を殆ど抑制することができなかった。なお、表 1 には記載しなかったが、触媒成分をカリウムからナトリウム、リチウムに変更して評価した場合でも同様の結果を示した。

## 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の触媒体は、非酸化物セラミック等を主たる成分とする多孔質担体において、骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜と触媒層との間に、酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように、アルカリ金属等と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を配置すること

としたので、非酸化物セラミックからなる触媒担体に $\text{NO}_x$ 吸蔵触媒であるアルカリ金属等を担持させた場合に、触媒活性の低下を有効に防止することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 非酸化物セラミック及び／又は金属を主たる成分とする多数の骨材粒子が多数の細孔を有する状態で相互に結合された多孔質担体と、前記多孔質担体に担持された、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物を含有する触媒層とを備えた触媒体であって、

前記多孔質担体が、前記骨材粒子の表面の一部に不可避免的に形成される酸化物膜を有するものであり、前記酸化物膜と前記触媒層との間に、前記酸化物膜の少なくとも一部を被覆するように配置された、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質からなる酸化物膜保護層を更に備えた触媒体。

2. 前記多孔質担体が、珪素 (S i) 元素を含む非酸化物セラミック及び／又は金属珪素を主たる成分として構成されたものである請求項 1 に記載の触媒体。

3. 前記多孔質担体が、炭化珪素 (S i C)、金属珪素結合炭化珪素 (S i - S i C)、窒化珪素 (S i<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) から選択される少なくとも 1 種の物質を主たる成分として構成されたものである請求項 1 又は 2 に記載の触媒体。

4. 前記酸化物膜が、シリカ (S i O<sub>2</sub>) を主たる成分とするものである請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の触媒体。

5. 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、下記 A 群に属する元素から選択される少なくとも 1 種の元素の化合物である請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の触媒体。

A 群：スカンジウム (S c)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、ガリウム (G a)、ゲルマニウム (G e)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、錫 (S n)、及びアンチモン (S b)

6. 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質が、前記 A 群に属する元素のうち、ジルコニウム (Z r)、及びチタン (T i) から選択される少なくとも 1 種の元素の化合物である請求項 5 に記載の触媒体。

7. 前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物と、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属と低融点ガラスを形成しない物質と、シリカ ( $\text{SiO}_2$ ) との共融点が  $800^\circ\text{C}$  以上である請求項 4～6 のいずれか一項に記載の触媒体。

8. 前記多孔質担体が、気孔率  $40\sim90\%$  のものである請求項 1～7 のいずれか一項に記載の触媒体。

9. 前記触媒層が、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の化合物の他、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、及びロジウム (Rh) から選択される少なくとも 1 種の貴金属元素の化合物を含有するものである請求項 1～8 のいずれか一項に記載の触媒体。

10. 前記多孔質担体が、隔壁によって区画された、流体の流路となる複数のセルを有するハニカム状のものである請求項 1～9 のいずれか一項に記載の触媒体。

11. 前記多孔質担体が、前記複数のセルの入口側端面と出口側端面とを互い違いに目封じする目封じ部を更に備えたものである請求項 10 に記載の触媒体。

12. 前記多孔質担体が、複数のハニカムセグメントから構成されるとともに、前記複数のハニカムセグメントが一体的に接合されたものである請求項 10 又は 11 に記載の触媒体。

1 / 1

図 1

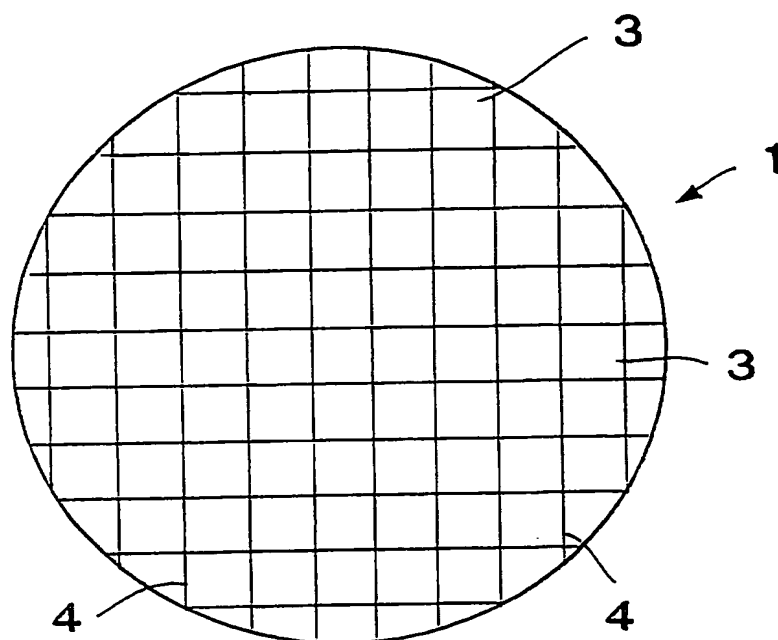
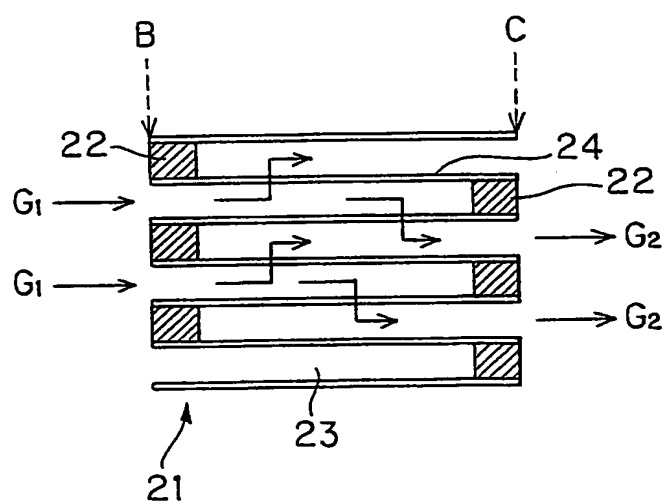


図 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/14725

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J23/58, 27/224, 27/24, 32/00, 33/00, 35/04, B01D53/94,  
F01N3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/94, F01N3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-059009 A (Nippon Soken, Inc. et al.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims 1, 3, 5, 7, 10; column 8, lines 40 to 41; comparative examples 3, 4 on table 2; column 18, lines 30 to 31; column 19, lines 20 to 23 & US 2002/0004455 A1 Claims 1, 3, 5, 7, 10; Par. No. [0043]; Ex. 3, 4 on table 2; Par. Nos. [0071], [0074]	1-11 12
X Y	JP 2002-095968 A (Toyota Motor Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claim 1; column 3, lines 31 to 35, 43 to 45; column 5, lines 18 to 20 (Family: none)	1-11 12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 January, 2004 (07.01.04)

Date of mailing of the international search report  
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/14725

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-282634 A (NGK Insulators, Ltd.), 02 October, 2002 (02.10.02), Par. No. [0004] & EP 1375853 A1 Par. No. [0004] & WO 02/79618 A1	12

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J23/58, 27/224, 27/24, 32/00, 33/00, 35/04,  
B01D53/94, F01N3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/94, F01N3/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-059009 A (株式会社日本自動車部品総合研究所 外) 2002.02.26, 請求項1, 3, 5, 7, 10, 第8欄第40-41行, 表2の比較例3及び4, 第18欄第30-31行, 第19欄第20-23行 & US 2002/0004455 A1, 請求項1, 3, 5, 7, 10, 段落0043, TABLE 2のEx. 3及び4, 段落0071, 段落0074	1-11 12
X Y	JP 2002-095968 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.04.02, 請求項1, 第3欄第31-35行, 第3欄第43-45行, 第5欄第18-20行 (ファミリーなし)	1-11 12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.01.04

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

五十 棲 毅



4G

9440

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-282634 A (日本碍子株式会社) 2002. 10. 02, 段落0004 & EP 1375853 A1, 段落0004 & WO 02/79618 A1	12